

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication : 2 534 248  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : 82 16806

(51) Int Cl<sup>3</sup> : C 07 C 9/04, 7/10, 7/11 / C 02 F 11/04.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 7 octobre 1982.

(30) Priorité

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 15 du 13 avril 1984.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-  
rantés :

(71) Demandeur(s) : Société dite : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ  
ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES  
PROCÉDÉS GEORGES CLAUDE. — FR.

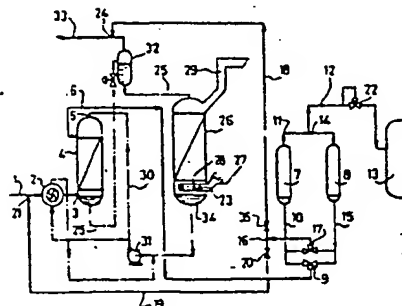
(72) Inventeur(s) : Michel Belien, Pierre Brondeau et Paul  
Gastinne.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) :

(54) Procédé d'épuration d'un gaz provenant de la méthanogenèse de liquides chargés de matières organiques.

(57) Procédé d'épuration d'un gaz provenant de la méthanogé-  
nèse de liquides organiques selon lequel on fait subir au gaz  
brut contenant 18 % à 50 % de CO<sub>2</sub> et 1 000 à  
30 000 ppmV de SH<sub>2</sub> et est saturé en H<sub>2</sub>O une première  
épuration par lavage à l'eau 4 de façon à éliminer de 65 % à  
96 % du CO<sub>2</sub> et de 96 % à 99,5 % du SH<sub>2</sub>, puis une  
deuxième épuration par adsorption 7 et 8 de façon que le gaz  
ait des concentrations en CH<sub>4</sub> supérieure à 98 %, en CO<sub>2</sub>  
inférieure à 2 % et en SH<sub>2</sub> inférieure à 10 ppmV et présente  
un point de rosée à - 40 °C en gaz détendu.



La présente invention a pour objet un procédé d'épuration d'un gaz provenant de la méthanogénèse de liquides chargés de matières organiques, généralement dénommé "biogaz".

Actuellement, on cherche à utiliser le gaz produit par la fermentation anaérobie d'effluents organiques jusque-là inemployés. Ce biogaz, provenant de la méthanogénèse desdits effluents organiques, est saturé en eau et contient 50 % à 80 % de méthane  $\text{CH}_4$ , 18 % à 49 % d'anhydride carbonique  $\text{CO}_2$ , 1.000 à 30.000 ppmV d'hydrogène sulfuré  $\text{SH}_2$ , environ 1 % d'oxygène, azote et hydrogène et quelques traces d'ammoniac. Pour pouvoir le conditionner sous pression, il est donc nécessaire d'épurer ce biogaz, c'est-à-dire d'éliminer, principalement, le  $\text{CO}_2$  qui diminue le pouvoir calorifique du gaz et, de plus, constitue un ballast mort qui entraîne donc des investissements importants lors de la compression effectuée pour conditionner ledit gaz et, également le  $\text{SH}_2$  qui, en présence d'eau, est, comme on le sait, extrêmement corrosif ; il est également nécessaire d'éliminer l'eau pour éviter toute condensation lors de la mise en pression que l'on effectue pour conditionner le gaz.

L'invention a pour objet un procédé d'épuration de biogaz qui permet, de façon simple et économique, d'éliminer les constituants rappelés ci-dessus, ce qui permet ensuite de stocker le biogaz ainsi épuré, soit à moyenne, soit à haute pression.

Le procédé conforme à l'invention consiste à faire subir au biogaz brut une première épuration par lavage à l'eau de façon à éliminer environ de 65 % à 96 % du  $\text{CO}_2$  et de 96 % à 99,5 % du  $\text{SH}_2$ , puis une deuxième épuration par adsorption à moyenne pression, d'environ 3 à 10 bars, de façon à ce que le gaz ainsi traité ait une concentration en  $\text{CH}_4$  supérieure à 98 %, une concentration en  $\text{CO}_2$  inférieure à 2% et une concentration en  $\text{SH}_2$  inférieure à 10 ppmV et présente un point de rosée à - 40°C en gaz détendu.

Selon l'invention, on assure ladite moyenne pression par compression dudit gaz soit avant la première épuration par lavage à l'eau, soit entre la première épuration par lavage à l'eau et la deuxième épuration par adsorption.

Grâce au mode de réalisation décrit ci-dessus, on obtient

un biogaz suffisamment épuré pour que l'on puisse le stocker à moyenne pression et l'utiliser comme carburant sur le site de production.

Selon une variante de réalisation de l'invention, après la  
5 deuxième épuración par adsorption à moyenne pression, on comprime le gaz à une pression d'environ 150 à 250 bars, puis on lui fait subir une troisième épuración par adsorption à haute pression d'environ 150 à 250 bars, de façon à ce que le gaz ainsi traité présente un point de rosée à  $-10^{\circ}\text{C}$  pour une pression de 150 à 250 bars. Grâce  
10 à cette variante de réalisation, on peut stocker en bouteilles le gaz ainsi épuré et soit le transporter, soit l'utiliser comme carburant pour des véhicules.

Ainsi, le procédé conforme à l'invention combine avantageusement l'épuración par lavage à l'eau, efficace pour l'épuración  
15 des gaz à forte concentration en  $\text{CO}_2$  et  $\text{SH}_2$ , et l'épuración par adsorption, efficace pour l'épuración des gaz à faible concentration en  $\text{CO}_2$  et  $\text{SH}_2$ , et permet d'obtenir un gaz à forte concentration en méthane, conforme aux normes exigées pour les stockages à moyenne et haute pression.

20 Les caractéristiques et avantages de l'invention apparaissent dans la description qui suit d'exemples de réalisation, donnés à titre non limitatif, du procédé de l'invention. Cette description est faite en se référant aux dessins annexés sur lesquels :  
- la figure 1 représente schématiquement un premier mode de réalisation  
25 tion du procédé selon l'invention ;  
- la figure 2 représente, en détail, un dispositif permettant de mettre en oeuvre la première étape d'épuración du biogaz par lavage à l'eau ;  
- la figure 3 représente schématiquement un second mode de réalisation  
30 tion du procédé selon l'invention.

Selon le mode de réalisation représenté sur la figure 1, on introduit, en 1, le biogaz à épurer, qui est à une pression pouvant aller de 0 bar effectif à 3 bars effectifs dans un compresseur 2 à anneaux liquides d'où il ressort à une pression d'environ  
35 3 à 10 bars effectifs. On l'introduit alors, en 3, à la base d'une tour de lavage à l'eau 4, dans laquelle il circule à contre-courant

avec de l'eau amenée sous pression en 5 au sommet de ladite tour 4. Après ce lavage à l'eau, le biogaz est saturé en eau et contient 94 % à 98 % de  $\text{CH}_4$ , 2 % à 5 % de  $\text{CO}_2$ , moins de 10 ppmV de  $\text{SH}_2$  et moins de 1 % d'oxygène, azote et hydrogène. On recueille le biogaz ainsi partiellement épuré au sommet de la tour 4 et on l'amène par une canalisation, symbolisée en 6, vers deux capacités d'adsorption 7 et 8, garnies l'une et l'autre d'alumine et de charbon brut (+ tamis moléculaire). Ces capacités 7 et 8 fonctionnent cycliquement, l'une en adsorption et l'autre en régénération : par exemple, on fait passer le gaz provenant de la canalisation 6, par l'intermédiaire de la vanne trois voies à inversion automatique 9 dans la canalisation 10, qui l'amène dans la capacité 7 fonctionnant, à ce moment-là, en adsorption ; le gaz, sortant en 11 de la capacité 7, a une concentration en  $\text{CH}_4$  supérieure à 98 %, une concentration en  $\text{CO}_2$  inférieure à 2 % et une concentration en  $\text{SH}_2$  inférieure à 10 ppmV et présente un point de rosée à  $-40^\circ\text{C}$  en gaz détendu. On l'amène alors par une canalisation 12, munie d'une vanne de contrôle de pression 22, dans une capacité de stockage 13 à moyenne pression, d'environ 3 à 10 bars. Une partie du gaz épuré, sortant en 11 de la capacité 7, est amenée par la canalisation 14 dans la capacité d'adsorption 8 qui fonctionne en régénération; ce gaz balaye l'adsorbant chargé d'impuretés de la capacité 8 et le régénère ; il en ressort, chargé d'impuretés, par la canalisation 15 et on l'amène en 16, par l'intermédiaire de la vanne trois voies à inversion automatique 17. De là, on l'amène en 21, par un conduit 19 muni d'une vanne 20, où on le réunit au biogaz brut avant la première épuration par lavage à l'eau. Bien entendu, et de façon classique, une fois que la capacité 7 est saturée en impuretés et la capacité 8 entièrement régénérée, on inverse les vannes 9 et 17 et on fait fonctionner la capacité 8 en adsorption et la capacité 7 en régénération.

Par ailleurs, l'eau utilisée pour la première épuration par lavage du biogaz dans la tour 4, est recueillie, chargée de gaz  $\text{CO}_2$  et  $\text{SH}_2$ , au bas de ladite tour de lavage 4 et est dirigée par une canalisation, symbolisée en 25, vers le sommet d'une tour de régénération 26. Un ventilateur 27 souffle de l'air dans une gaine 28,

munie de perforations 23, placée à la base de la tour 26 ; cet air circule à contre-courant de l'eau ruisselant du sommet de la tour 26, se charge de gaz ( $\text{CO}_2$  et  $\text{SH}_2$ ) contenus dans ladite eau et est rejeté dans l'atmosphère par les conduits 29. L'eau de lavage ainsi régénérée est recueillie en 34, à la base de la tour 26, et recyclée en 5 sous pression, par la canalisation symbolisée en 30 munie d'une pompe de pressurisation 31, au sommet de la tour de lavage 4. Selon une variante de réalisation, on peut, avant d'amener l'eau de lavage à régénérer au sommet de la tour de régénération 26, faire passer ladite eau à régénérer dans un séparateur 32 de dépressurisation, de type connu placé en dérivation sur la canalisation 25, ce qui permet d'évacuer en 33 une partie du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{SH}_2$  contenu dans l'eau de lavage.

Il est à noter qu'une partie du gaz chargé d'impuretés, ayant servi à régénérer l'adsorbant de la capacité 8 et amené en 16 (voir ci-dessus), peut être amené en 24, par la canalisation 18 munie d'une vanne 35, et réuni au  $\text{CO}_2$  et au  $\text{SH}_2$  évacués du séparateur 32.

La mise en oeuvre de la première étape d'épuration par lavage du biogaz ainsi que la régénération de l'eau utilisée pour ledit lavage sont expliquées en détail, ci-après, en se référant à la figure 2.

Sur la figure 2, on a représenté la tour de lavage 4 et la tour de régénération 26. La tour de lavage 4 est remplie d'un garnissage 37, constitué d'anneaux de préférence en plastique, placé contre une grille inférieure 38 et une grille supérieure 43. Le biogaz brut, provenant du compresseur 2 (voir figure 1), est introduit à la base de la tour 4 par la canalisation 39 débouchant dans une rampe 40 disposée au-dessus de la grille 38 ; cette rampe 40 est munie de perforations 41 dirigées vers le bas. Le biogaz brut traverse, en remontant vers le haut, le garnissage 37. D'autre part, l'eau de lavage amenée en 5 au sommet de la tour de lavage 4 par la canalisation 30, passe à travers la grille 43 et ruisselle sur le garnissage à anneaux 37. Le biogaz est donc lavé à contre-courant par l'eau et débarrassé d'une certaine partie de ses impuretés ;

il est extrait, ainsi partiellement épuré, du sommet de la tour 4 par la canalisation 6. Par ailleurs, l'eau utilisée dans la tour de lavage 4, chargée de  $\text{CO}_2$  et  $\text{SH}_2$ , est recueillie au bas de la tour 4 et dirigée par la canalisation 25, vers la tour de régénération 26.

- 5 Cette tour de régénération 26 est également remplie d'un garnissage 44 à anneaux, de préférence en plastique, placé entre une grille inférieure 50 et une grille supérieure 46.

- L'eau, provenant de la canalisation 25, débouche en 45 au sommet de la tour de régénération 26, passe à travers la grille 46, et ruisselle sur le garnissage 44. Le ventilateur 27 souffle de l'air dans la gaine 28 placée à la base de la tour 26 ; cet air se charge des gaz ( $\text{CO}_2$  et  $\text{SH}_2$ ), contenus dans l'eau qui ruisselle du sommet de la tour 26, et est rejeté dans l'atmosphère par les conduits 29. L'eau régénérée est recueillie dans une cavité 49 prévue au bas de la tour 26 sous la grille 50 ; elle est alors recyclée sous pression au sommet de la tour de lavage 4, par la canalisation 30 munie de la pompe 31. Les canalisations 25 et 30 peuvent être munies de siphons de sécurité 51 et 52 ; de même, la base des tours 4 et 26 et le sommet de la tour 4 peuvent être munis de tubes de sécurité ouverts 53, 54 et 55.

- Selon le mode de réalisation représenté à la figure 3, on introduit le biogaz brut à épurer, en 61, dans un compresseur à anneaux liquides 62 duquel il ressort à une pression de 3 à 10 bars ; on l'introduit alors à la base d'une tour de lavage à l'eau 64 d'où il ressort, partiellement épuré, par la canalisation 66 ; de là, on l'envoie dans l'un des épurateurs par adsorption à moyenne pression 67 ou 68 d'où il ressort par la canalisation 72 et par laquelle on l'envoie dans une capacité de stockage à moyenne pression 73. Le compresseur 62, la tour de lavage 64, les épurateurs par adsorption 67 et 68, la capacité de stockage à moyenne pression 73, sont identiques à ceux indiqués par les références 2, 4, 7, 8 et 13 de la figure 1 ; de même, les différents éléments (entrée ou sortie de gaz, canalisations, pompe, vannes, tour de régénération de l'eau de lavage, etc...) 61, 63, 65, 66, 69, 70, 71, 72, 74, 75 à 93, sont identiques aux éléments indiqués par les références 1, 3, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 14, 15 à 33, de la figure 1. Le fonctionnement de ces

différents dispositifs et éléments et la mise en oeuvre de la première étape d'épuration par lavage à l'eau et de la deuxième étape d'épuration par adsorption à moyenne pression sont identiques au mode de réalisation décrit ci-dessus en se référant à la figure 1.

5 Le biogaz épuré sortant de l'une des deux capacités d'adsorption 67 ou 68 par la canalisation 72 a donc une concentration en  $\text{CH}_4$  supérieure à 98 %, une concentration en  $\text{CO}_2$  inférieure à 2 %, une concentration en  $\text{SH}_2$  inférieure à 10 ppmV, et présente un point de rosée à  $-40^\circ\text{C}$  en gaz détendu ; on l'amène, par la canalisation  
10 72, munie d'une vanne de contrôle de pression 82, dans la capacité - tampon à moyenne pression 73.

On amène alors ce gaz de la capacité - tampon 73, par la canalisation 96 munie d'une vanne de contrôle de pression 97, dans un compresseur à membrane 98 d'où il ressort, par la canalisation  
15 99, à une pression de 150 à 250 bars. On amène alors le gaz ainsi comprimé dans l'une ou l'autre des capacités d'adsorption 100 ou 101 fonctionnant à haute pression d'environ 150 à 250 bars ; ces deux capacités d'adsorption fonctionnent cycliquement, l'une en adsorption, et l'autre en régénération. Par exemple, on amène le  
20 gaz dans la capacité 100 fonctionnant en adsorption, par la canalisation 102 munie d'une vanne 103 ; lorsqu'il ressort, en 104, de cette capacité d'adsorption 100, il a les mêmes concentrations en  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{SH}_2$  qu'avant son entrée dans ladite capacité 100 (plus de 98 % en  $\text{CH}_4$ , moins de 2 % en  $\text{CO}_2$  et moins de 10 ppmV en  $\text{SH}_2$ ),  
25 mais il présente un point de rosée à  $-10^\circ\text{C}$  pour une pression de 150 à 250 bars. On amène une partie de ce gaz ainsi traité par la canalisation 105 dans la capacité 101 fonctionnant en régénération ; ce gaz entraîne donc les impuretés fixées lors du cycle précédent par l'adsorbant contenu dans la capacité 101 et ressort chargé en  
30  $\text{CO}_2$  et  $\text{SH}_2$  ; on l'amène alors, par la canalisation 106 munie d'une vanne 107, dans une autre conduite 108 qui débouche dans une canalisation 79 munie d'une vanne 109 ; par cette canalisation 79, on amène le gaz ainsi chargé en  $\text{CO}_2$  et  $\text{SH}_2$  en 81, où on le réunit au biogaz brut, avant la première épuration par lavage à l'eau. Bien  
35 entendu, de façon classique, une fois que la capacité 100 est saturée en impuretés et la capacité 101 entièrement régénérée, on

inverse les fonctions desdites capacités, la capacité 101 fonctionnant en adsorption et la capacité 100 fonctionnant en régénération, les vannes 103 et 107 étant fermées et remplacées par les vannes 110 et 111.

5 Par ailleurs, le gaz épuré, sortant en 104 de la capacité d'adsorption 100 fonctionnant en adsorption, est amené par la canalisation 112 vers un poste de conditionnement 113. Ce poste de conditionnement 113 comprend une rampe 114 munie de vannes 115 permettant d'amener le gaz, soit vers des bouteilles de stockage individuelles 116, soit vers des cadres de stockage 117. Le gaz  
10 ainsi conditionné peut, soit être transporté ailleurs que sur le site de production, soit être employé comme carburant pour des véhicules ; en effet, il est alors conforme aux normes exigées pour ce type d'utilisation.

15 A titre indicatif, on signale que, pour des débits de biogaz brut traité selon l'invention allant de  $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$  à  $800 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , la quantité d'adsorbant contenu dans chacune des capacités d'adsorption est de 0,1 l à 0,24 l d'alumine/ $\text{Nm}^3/\text{h}$  de biogaz traité et de 1,6 l à 4 l de charbon/ $\text{Nm}^3/\text{h}$  de biogaz traité.



REVENDICATIONS

1. Procédé d'épuration d'un gaz provenant de la méthano-  
génèse de liquides chargés de matières organiques, caractérisé en  
ce que l'on fait subir audit gaz brut, qui contient notamment de  
12 % à 50 % de  $\text{CO}_2$  et de 1.000 à 30.000 ppmV de  $\text{SH}_2$  et est saturé  
5 en  $\text{H}_2\text{O}$ , une première épuration par lavage à l'eau de façon à éli-  
miner de 65 % à 96 % du  $\text{CO}_2$  et de 96 % à 99,5 % du  $\text{SH}_2$ , puis une  
deuxième épuration par adsorption à moyenne pression d'environ  
3 à 5 bars de façon à ce que le gaz ainsi traité ait une concen-  
tration en  $\text{CH}_4$  supérieure à 98 %, une concentration en  $\text{CO}_2$  infé-  
10 rieure à 2 % et une concentration en  $\text{SH}_2$  inférieure à 10 ppmV,  
et présente un point de rosée à - 40°C en gaz détendu.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce  
que l'on assure ladite moyenne pression par compression dudit gaz  
avant la première épuration par lavage à l'eau.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce  
que l'on assure ladite moyenne pression par compression dudit gaz  
entre la première épuration par lavage à l'eau et la deuxième  
épuration par adsorption.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, carac-  
20 térisé en ce que, après la deuxième épuration par adsorption à  
moyenne pression, on comprime le gaz à une pression d'environ  
150 à 250 bars, puis on lui fait subir une troisième épuration par  
adsorption à haute pression d'environ 150 à 250 bars, de façon à  
ce que le gaz ainsi traité présente un point de rosée à - 10°C  
25 pour une pression de 150 à 250 bars.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, selon  
lequel on effectue la première épuration par lavage à l'eau par  
passage à contre-courant dudit gaz brut avec de l'eau dans une tour  
de lavage, caractérisé en ce que ladite tour de lavage est remplie  
30 d'un garnissage à anneaux.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, carac-  
térisé en ce que l'on effectue la deuxième épuration par adsorption  
à moyenne pression dans deux capacités d'adsorption, garnies d'au  
moins un adsorbant tel l'alumine, le charbon actif, un tamis molé-  
35 culaire, fonctionnant cycliquement, l'une en adsorption, l'autre en

régénération par balayage à contre-courant avec une partie du gaz traité dans la capacité fonctionnant en adsorption, ledit gaz étant réuni, à sa sortie de la capacité fonctionnant en régénération, au gaz brut.

- 5 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on effectue la troisième étape d'épuration par adsorption à haute pression dans deux capacités d'adsorption, garnies d'au moins un adsorbant tel l'alumine, le charbon actif, un tamis moléculaire, fonctionnant cycliquement, l'une en adsorption,
- 10 l'autre en régénération par balayage à contre-courant avec une partie du gaz traité dans la capacité fonctionnant en adsorption, ledit gaz étant réuni, à sa sortie de la capacité fonctionnant en régénération, au gaz brut.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on régénère l'eau, utilisée lors de la première
- 15 épuration par lavage, dans une tour de régénération à garnissage à anneaux avec recyclage de l'eau régénérée au sommet de la tour de lavage.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce
- 20 que, avant de l'amener dans ladite tour de régénération, on fait passer l'eau de lavage à régénérer dans un séparateur par dépressurisation.

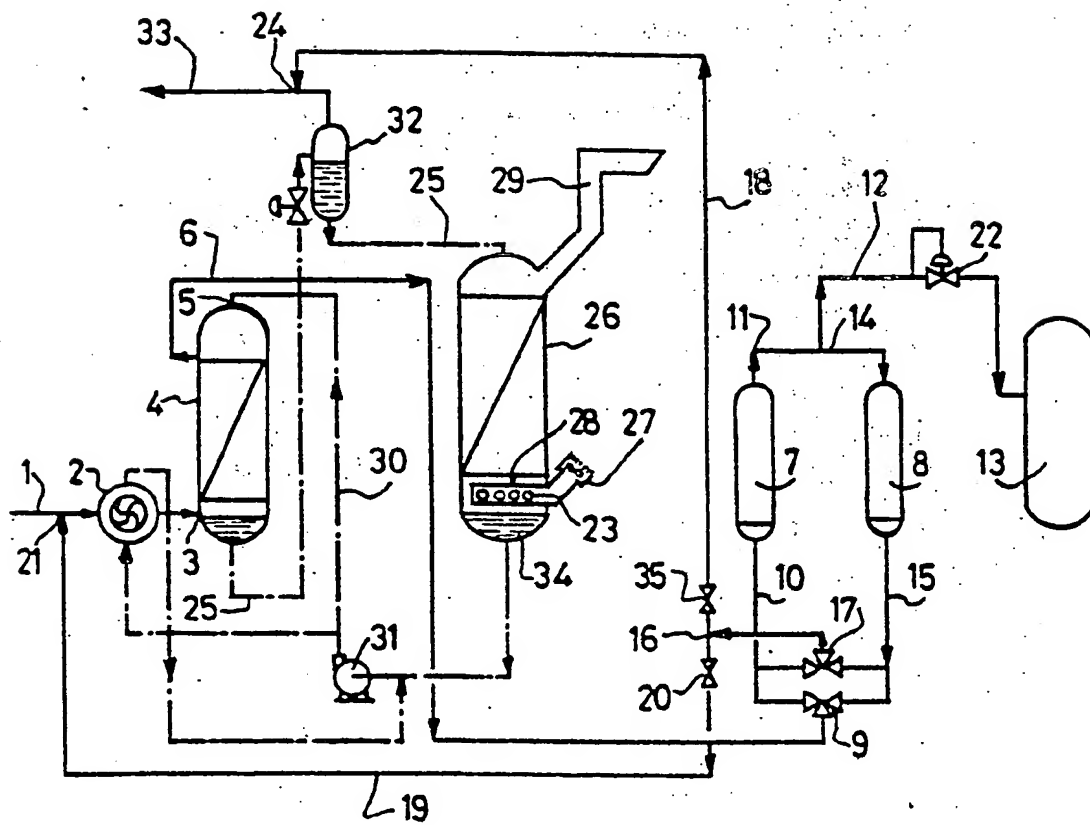


FIG.1

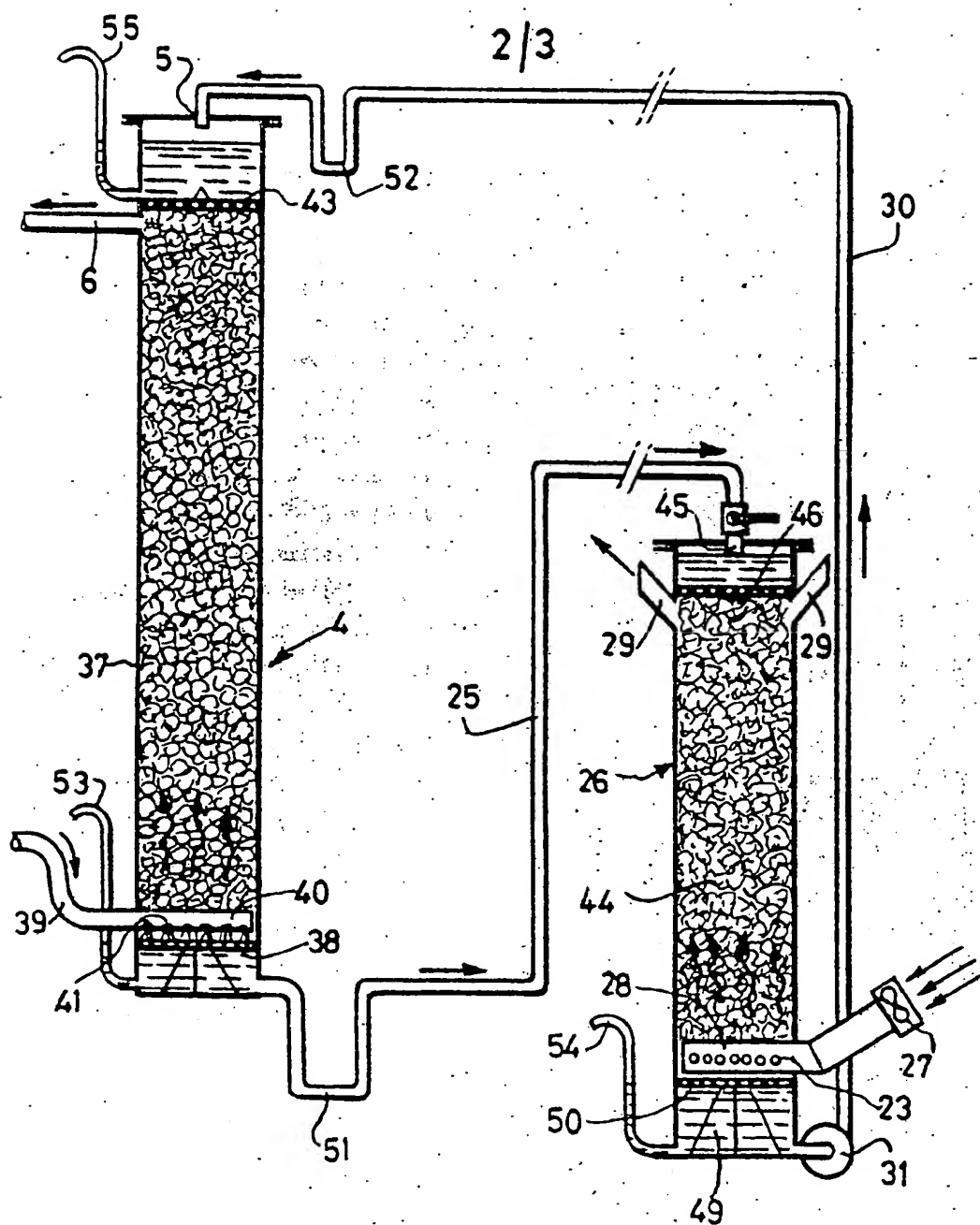
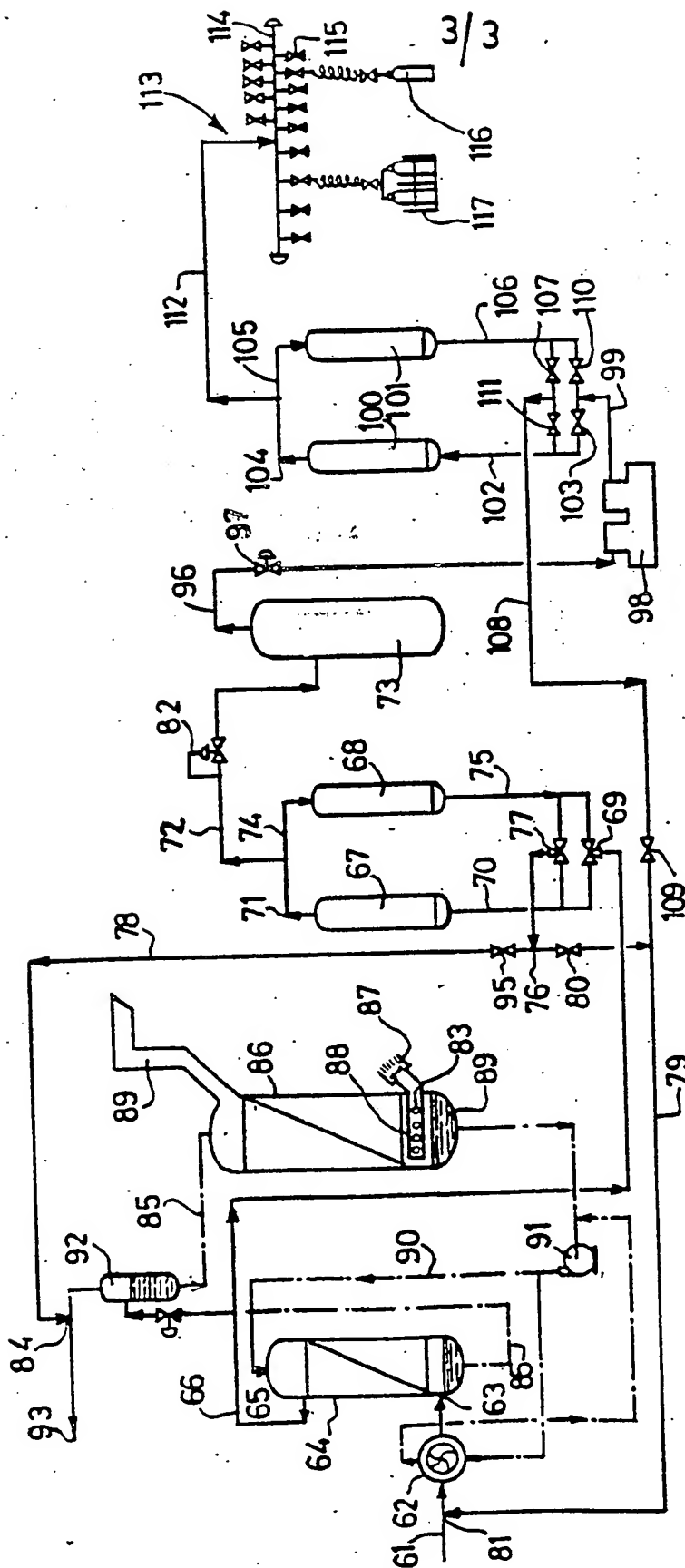


FIG.2



**FIG. 3**